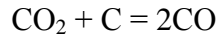


Осень-2012

1. В лабораторной комнате (27 °С, 1 атм.) при пуско-наладке вакуумного реактора (рабочее давление < 1 Па) объёмом 1 м³ была найдена течь: в течение 1 часа давление в реакторе увеличилось на 0.1 Па за счёт просачивания воздуха через обнаруженное отверстие. Оцените диаметр отверстия. М(воздуха) = 29 г/моль.

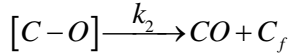
2. Квасистационарная скорость углекислотной газификации угля (реакция Будуара):



зависит от давлений CO и CO₂ следующим образом:

$$W = \Omega \frac{a_{12} \cdot P_{\text{CO}_2}}{1 + a_{-12} P_{\text{CO}} + a_{12} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

Выразите коэффициенты Ω , a_{12} и a_{-12} через константы скорости, предполагая следующий механизм реакции:



C_f – адсорбционный центр на поверхности угля, $[\text{C}-\text{O}]$ – поверхностный интермедиат.

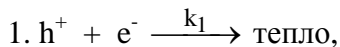
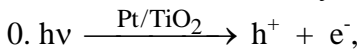
3. Адсорбция аргона на поверхности мезопористого Сибунита описывается моделью Лэнгмюра. Выведите уравнение изостеры адсорбции Лэнгмюра, и определите зависимость изостерической теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности.

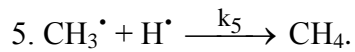
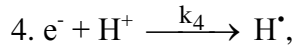
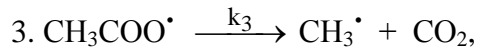
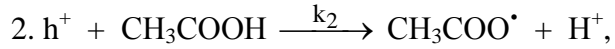
4. Катализатор MoO₃/Al₂O₃ готовят многократной пропиткой носителя раствором (NH₄)₂MoO₄ с последующим разложением соли при прокаливании, в результате чего оксид молибдена "растекается" по поверхности, образуя монослойное покрытие (ёмкость монослоя составляет 0.12 г MoO₃ на 100 м² носителя). При степенях покрытия поверхности Al₂O₃ оксидом молибдена, превышающих величину степени покрытия монослоя, каталитические свойства катализатора ухудшаются.

Определите содержание (в вес.%) молибдена в наиболее активном катализаторе, если носитель имеет следующие текстурные характеристики:

поверхность мезопор – 200 м²/г, объём мезопор – 0.30 см³/г, объём микропор – 0.051 см³/г. Сколько граммов (NH₄)₂MoO₄ требуется для приготовления 5 г такого катализатора? М(Mo) = 96 г/моль, ρ(MoO₃) = 4.7 г/см³.

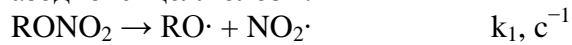
5. Реакция фотокаталитического декарбоксилирования (реакция фото-Кольбе) протекает при облучении мягким ультрафиолетовым (УФ) светом водного раствора уксусной кислоты в присутствии фотокатализатора – платинированного диоксида титана – согласно следующему механизму [J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 5985].





Считая, что весь падающий свет поглощается, а радикалы, дырки h^+ и электроны e^- проводимости в фотокатализаторе являются короткоживущими частицами, получите выражение, описывающее зависимость скорости образования метана от потока падающего УФ света W_0 , концентрации уксусной кислоты и протонов.

6. Константа скорости первой стадии разложения нитрата азиоксицеллюлозы:



зависит от температуры следующим образом: $\lg k = 13.51 - 128000/(2.3RT)$

Используя теорию активированного комплекса, определите ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger .

Решения.

1. Мишаков И.В.

$N(\text{ударов о площадку } S \text{ за } 1 \text{ секунду}) = 0.25(\langle V \rangle \cdot n \cdot S)$

$$\langle V \rangle = 4.7 \cdot 10^4 \text{ см/с}$$

$$n = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ шт/см}^3$$

за 1 час в реактор попало:

$$N = (\Delta P) \cdot V / (RT) = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ молекул}$$

за 1 секунду: $6.7 \cdot 10^{15}$ молекул

тогда площадь отверстия $S = 2.38 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$, а его диаметр (если, конечно, отверстие круглое) $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$

2. Окунев А.Г.

$$W = k_2 \Theta_{\text{CO}}$$

$$d\Theta_{\text{CO}}/dt = k_1 \Theta_{\text{PCO}_2} - k_{-1} \Theta_{\text{CO}} P_{\text{CO}} - k_2 \Theta_{\text{CO}} = 0$$

$$\Theta_{\text{CO}} = k_1 \Theta_{\text{PCO}_2} / (k_{-1} P_{\text{CO}} + k_2)$$

$$\Theta_{\text{CO}} + \Theta = 1$$

$$\Theta \{ k_1 P_{\text{CO}_2} / (k_{-1} P_{\text{CO}} + k_2) + 1 \} = 1$$

$$\Theta = \{ k_{-1} P_{\text{CO}} + k_2 \} / \{ k_{-1} P_{\text{CO}} + k_1 P_{\text{CO}_2} + k_2 \}$$

$$\Theta_{\text{CO}} = k_1 P_{\text{CO}_2} / \{ k_1 P_{\text{CO}_2} + k_{-1} P_{\text{CO}} + k_2 \}$$

$$W = k_1 k_2 P_{\text{CO}_2} / \{ k_1 P_{\text{CO}_2} + k_{-1} P_{\text{CO}} + k_2 \} = k_1 P_{\text{CO}_2} / \{ k_1 P_{\text{CO}_2} / k_2 + k_{-1} P_{\text{CO}} / k_2 + 1 \}$$

3. Мельгунов М.С.

$$P = \exp(\Delta H^0 / RT) \cdot \exp(\Delta S^0 / R) \cdot \{ \Theta / (1 - \Theta) \}$$

$$\Delta H^0 = RT \ln P + T \Delta S^0 - RT \ln \{ \Theta / (1 - \Theta) \}$$

Но в условиях адсорбционного равновесия $\Theta / (1 - \Theta) = \text{const}$ и поэтому изостерическая теплота адсорбции не зависит от степени покрытия.

4. Симонов П.А.

В ходе прокаливания катализатора произойдет объемное заполнение микропор. Тогда общее количество MoO_3 , затраченного на приготовление катализатора на 1 г носителя, будет

$$200 \text{ м}^2 \times 0.0012 \text{ г/м}^2 + 0.051 \text{ см}^3 \times 4.70 \text{ г/см}^3 = 0.24 + 0.24 \text{ г} = 0.48 \text{ г}$$

Содержание молибдена в 1 г катализатора:

$$0.48 \text{ г} \times 96 / (96 + 3 \times 16) = 0.32 \text{ г Mo}$$

$$0.32 \text{ г} / (0.48 \text{ MoO}_3 + 1 \text{ Al}_2\text{O}_3) = 0.2162, \quad \text{т.е. } \sim 21.6\% \text{ Mo}$$

Количество $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ для приготовления 5 г катализатора:

$$5 \times 0.2162 \times (96 + 4 \times 16 + 2 \times 18) / 96 = 2.207 \text{ г}$$

$$5. \quad W = 0.5a(1 - 4W_0/a)^{0.5}$$

$$\text{где } a = k_2 k_4 [\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COOH}] / k_1$$

6.